



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 18 345 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
B 05 D 5/08
C 08 J 7/16

②① Aktenzeichen: 101 18 345.3
②② Anmeldetag: 12. 4. 2001
④③ Offenlegungstag: 17. 10. 2002

DE 101 18 345 A 1

⑦① Anmelder:
CREAVIS Gesellschaft für Technologie und
Innovation mbH, 45772 Marl, DE

⑦② Erfinder:
Oles, Markus, Dipl.-Phys. Dr., 45525 Hattingen, DE;
Schleich, Bernhard, Dipl.-Phys. Dr., 45657
Recklinghausen, DE; Nun, Edwin, Dr., 48727
Billerbeck, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Eigenschaften von Strukturbildnern für selbstreinigende Oberflächen und die Herstellung selbiger

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft selbstreinigende
Oberflächen, Strukturbildner zu deren Erzeugung und
Verfahren zu deren Herstellung.

Die wirtschaftliche Bedeutung von mit selbstreinigenden
Oberflächen ausgestatteten Gegenständen nimmt immer
mehr zu. Es ist deshalb Ziel der Weiterentwicklungen auf
diesem Gebiet, auf einfache Weise selbstreinigende
Oberflächen bereitzustellen, die eine bessere selbstreini-
gnende Wirkung aufweisen als die bisher bekannten
Oberflächen.

In der vorliegenden Erfindung wird dieses Ziel dadurch
erreicht, dass Strukturbildner beschrieben und unter Ver-
wendung selbiger selbstreinigende hydrophobe Oberflä-
chen hergestellt werden, die Partikel mit einer Größe im
Mikrometerbereich bis Submikrometerbereich aufwei-
sen, welche wiederum eine zerklüftete Struktur im Nano-
meterbereich aufweisen.

BEST AVAILABLE COPY

DE 101 18 345 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft strukturierte Partikel und die Verwendung selbiger für selbstreinigende Oberflächen und Verfahren zu deren Herstellung.

[0002] Gegenstände mit extrem schwer benetzbaren Oberflächen weisen eine Reihe von wirtschaftlich bedeutsamen Merkmalen auf. Das wirtschaftlich bedeutendste Merkmal ist dabei die selbstreinigende Wirkung von schwerbenetzbaren Oberflächen, da die Reinigung von Oberflächen Zeit- und kostenintensiv ist. Selbstreinigende Oberflächen sind somit von höchstem wirtschaftlichen Interesse. Haftmechanismen werden in der Regel durch grenzflächenenergetische Parameter zwischen den beiden sich berührenden Oberflächen bedingt. In der Regel versuchen dabei die Systeme ihre freie Grenzflächenenergie zu erniedrigen. Liegen die freien Grenzflächenenergien zwischen zwei Komponenten von sich aus schon sehr niedrig, so kann allgemein davon ausgegangen werden, dass die Haftung zwischen diesen beiden Komponenten schwach ausgeprägt ist. Wichtig ist dabei die relative Erniedrigung der freien Grenzflächenenergie. Bei Paarungen mit einer hohen und einer niedrigen Grenzflächenenergie kommt es sehr oft auf die Möglichkeiten der Wechselwirkungen an. So ist beispielsweise beim Aufbringen von Wasser auf eine hydrophobe Oberfläche nicht möglich, eine merkliche Erniedrigung der Grenzflächenenergie herbeizuführen. Dies ist daran erkennbar, dass die Benetzung schlecht ist. Aufgebrachtes Wasser bildet Tropfen mit sehr hohem Kontaktwinkel. Perfluorierte Kohlenwasserstoffe, z. B. Polytetrafluorethylen, haben sehr niedrige Grenzflächenenergie. Auf solchen Oberflächen haften kaum irgendwelche Komponenten bzw. auf solchen Oberflächen abgelagerte Komponenten können sehr leicht wieder entfernt werden.

[0003] Der Einsatz von hydrophoben Materialien, wie perfluorierten Polymeren, zur Herstellung von hydrophoben Oberflächen ist bekannt. Eine Weiterentwicklung dieser Oberflächen besteht darin, die Oberflächen im μm -Bereich bis nm-Bereich zu strukturieren. US PS 5,599,489 offenbart ein Verfahren, bei dem eine Oberfläche durch Beschuss mit Partikeln einer entsprechenden Größe und anschließender Perfluorierung besonders abweisend ausgestattet werden kann. Ein anderes Verfahren beschreiben H. Saito et al in "Service Coatings International" 4, 1997, S. 168 ff. Hier werden Partikel aus Fluorpolymeren auf Metalloberflächen aufgebracht, wobei eine stark erniedrigte Benetzbarkeit der so erzeugten Oberflächen gegenüber Wasser mit einer erheblich reduzierten Vereisungsneigung festgestellt wurde.

[0004] In US-PS 3 354 022 und WO 96/04123 sind weitere Verfahren zur Erniedrigung der Benetzbarkeit von Gegenständen durch topologische Veränderungen der Oberflächen beschrieben. Hier werden künstliche Erhebungen bzw. Vertiefungen mit einer Höhe von ca. 5 bis 1 000 μm und einem Abstand von ca. 5 bis 500 μm auf hydrophobe oder nach der Strukturierung hydrophobierte Werkstoffe aufgebracht. Oberflächen dieser Art führen zu einer schnellen Tropfenbildung, wobei die abrollenden Tropfen Schmutzteile aufnehmen und somit die Oberfläche reinigen.

[0005] Dieses Prinzip ist der Natur entlehnt. Kleine Kontaktflächen erniedrigen die Van-der-Waal's-Wechselwirkung, die für die Haftung an ebenen Oberflächen mit niedriger Oberflächenenergie verantwortlich ist. Beispielsweise sind die Blätter der Lotus-Pflanze mit Erhebungen aus einem Wachs versehen, die die Kontaktfläche zu Wasser herabsetzen. WO 00/58410 beschreibt die Strukturen und beansprucht die Ausbildung selbiger durch Aufsprühen von hydrophoben Alkoholen, wie Nonakosan-10-ol, oder Alkanediolen, wie Nonakosan-5,10-diol. Nachteilig hieran ist die

mangelhafte Stabilität der selbstreinigenden Oberflächen, da Detergentien zur Ablösung der Struktur führen.

[0006] Eine weitere Methode, leicht reinigbare Oberflächen zu erzeugen, ist in DE 199 17 367 A1 beschrieben.

5 Überzüge auf Basis fluorhaltiger Kondensate sind aber nicht selbstreinigend. Die Kontaktfläche zwischen Wasser und Oberfläche ist zwar reduziert, jedoch nicht in ausreichendem Maße.

[0007] EP 1 040 874 A2 beschreibt das Abprägen von Mikrostrukturen und beansprucht die Verwendung solcher Strukturen in der Analytik (Mikrofluidik). Nachteilig an diesen Strukturen ist die ungenügende mechanische Stabilität.

[0008] Selbst wiederholende oder selbst ähnliche Strukturen von Oberflächen werden beispielsweise von Marie E. Turner in Advanced Materials, 2001, 13, No. 3, Seite 180 ff beschrieben.

[0009] In JP 11171592 wird ein wasserabweisendes Produkt und dessen Herstellung beschrieben, wobei die schmutzabweisende Oberfläche dadurch hergestellt wird, dass ein Film auf die zu behandelnde Oberfläche aufgetragen wird, der feine Partikel aus Metalloxid und das Hydrolysat eines Metallalkoxids oder -chelats aufweist. Zur Verfestigung dieses Films muss das Substrat, auf welches der Film aufgebracht wurde, bei Temperaturen oberhalb 400°C gesintert werden. Das Verfahren ist deshalb nur für Substrate einsetzbar, welche auch bei Temperaturen oberhalb von 400°C stabil sind.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung von besonders gut selbstreinigenden Oberflächen mit Strukturen im Nanometerbereich, sowie ein einfaches Verfahren zur Herstellung solcher selbstreinigenden Oberflächen.

[0011] Überraschenderweise wurde gefunden, dass selbstreinigende Oberflächen besonders einfach erhalten werden können, wenn Partikel, die eine nanoskalige Struktur aufweisen eingesetzt werden.

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb eine selbstreinigende Oberfläche, die eine künstliche, zumindest teilweise hydrophobe Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen aufweist, wobei die Erhebungen und Vertiefungen durch auf der Oberfläche fixierte Partikel gebildet werden, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass die Partikel eine zerklüftete Struktur mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich aufweisen.

[0013] Ebenfalls ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen, bei dem eine geeignete, zumindest teilweise hydrophobe Oberflächenstruktur durch Fixieren von Partikeln auf einer Oberfläche geschaffen wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass Partikel, die zerklüftete Strukturen mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich aufweisen, eingesetzt werden.

[0014] Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind selbstreinigende Oberflächen zugänglich, die Partikel mit einer zerklüfteten Struktur aufweisen. Durch die Verwendung von Partikeln, welche eine zerklüftete Struktur aufweisen, werden auf einfache Weise Oberflächen zugänglich, die bis in den Nanometerbereich strukturiert sind. Im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren, die möglichst kleine Partikel einsetzen, um den Reinigungseffekt zu erzielen, werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Partikel eingesetzt, die selbst eine Struktur im Nanometerbereich aufweisen, weshalb die Partikelgröße selbst weniger kritisch ist, da der Abstand der Erhebungen nicht allein durch die Partikelgröße sondern auch durch die nanoskalige Struktur bestimmt wird.

[0015] Die erfindungsgemäße selbstreinigende Oberfläche, die eine künstliche, zumindest teilweise hydrophobe Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen auf-

weist, wobei die Erhebungen und Vertiefungen durch auf der Oberfläche fixierten Partikel gebildet werden, zeichnet sich dadurch aus, dass die Partikel eine zerklüftete Struktur mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich aufweisen. Vorzugsweise weisen die Erhebungen und/oder Vertiefungen im Mittel eine Höhe von 20 bis 500 nm, besonders bevorzugt von 20 bis 200 nm auf. Der Abstand der Erhebungen bzw. Vertiefungen auf den Partikeln beträgt vorzugsweise weniger als 500 nm, ganz besonders bevorzugt weniger als 200 nm.

[0016] Die zerklüfteten Strukturen mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich können z. B. über Hohlräume, Poren, Riefen, Spitzen und/oder Zacken gebildet werden. Die Partikel selbst weisen eine durchschnittliche Größe von kleiner 50 µm, vorzugsweise von kleiner 30 µm und ganz besonders bevorzugt von kleiner 20 µm auf. Die Partikel auf der Oberfläche weisen vorzugsweise Abstände von 0–10 Partikeldurchmessern, insbesondere von 2–3 Partikeldurchmesser auf.

[0017] Die Partikel können Teilchen im Sinne von DIN 53 206 sein. Partikel oder Teilchen gemäß dieser Norm können Einzelteilchen aber auch Aggregate oder Agglomerate sein, wobei gemäß DIN 53 206 unter Aggregaten flächig oder kantenförmig aneinander gelagerte Primärteilchen (Partikel) und unter Agglomeraten punktförmig aneinandergelagerte Primärteilchen (Partikel) verstanden werden. Als Partikel können auch solche eingesetzt werden, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten zusammenlagern. Die Struktur solcher Partikel kann sphärisch, streng sphärisch, mäßig aggregiert, nahezu sphärisch, äußerst stark agglomeriert oder porös agglomeriert sein. Die bevorzugte Größe der Agglomerate bzw. Aggregate liegt zwischen 20 nm und 100 µm, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 30 µm. Bevorzugt weisen die Partikel eine BET-Oberfläche von 20 bis 1000 Quadratmeter pro Gramm auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die Partikel eine BET-Oberfläche von 50 bis 200 m²/g auf.

[0018] Als strukturbildende Partikel können verschiedenste Verbindungen aus vielen Bereichen der Chemie eingesetzt werden. Vorzugsweise weisen die Partikel zumindest ein Material, ausgewählt aus Silikaten, dotierten Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Kieselsäuren, Polymeren und mit Kieselsäure beschichteten Metallpulvern, auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die Partikel pyrogene Kieselsäuren oder Fällungskieselsäuren, insbesondere Aerosile, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, mit Aerosil R974 ummanteltes Zinkpulver, vorzugsweise mit einer Teilchengrößen von 0,2 bis 30 µm oder pulverförmige Polymere, wie z. B. kryogen gemahlenes oder sprühtrocknetes Polytetrafluorethylen (PTFE) oder perfluorierte Copolymere bzw. Copolymere mit Tetrafluorethylen, auf.

[0019] Vorzugsweise weisen die Partikel zur Generierung der selbstreinigenden Oberflächen neben den zerklüfteten Strukturen auch hydrophobe Eigenschaften auf. Die Partikel können selbst hydrophob sein, wie z. B. PTFE aufweisende Partikel, oder die eingesetzten Partikel können hydrophobiert worden sein. Das Hydrophobieren der Partikel kann auf eine dem Fachmann bekannte Weise erfolgen. Typische hydrophobierte Partikel sind z. B. Feinstpulver wie Aerosil R 8200 (Degussa AG), die käuflich zu erwerben sind.

[0020] Die vorzugsweise verwendeten Kieselsäuren weisen vorzugsweise eine Dibutylphthalat-Adsorption, angelehnt an DIN 53 601, von zwischen 100 und 350 ml/100 g, bevorzugt Werte zwischen 250 und 350 ml/100 g.

[0021] Die Partikel werden an der Oberfläche fixiert. Das Fixieren kann auf eine dem Fachmann bekannte Weise auf chemisch oder physikalisch (mechanisch) erfolgen. Durch Auftrag der Partikel auf die Oberfläche in einer dicht ge-

packten Schicht, läßt sich die selbstreinigende Oberfläche generieren.

[0022] Die erfindungsgemäßen selbstreinigenden Oberflächen weisen eine Abrollwinkel von kleiner 20°, besonders bevorzugt kleiner 10° auf, wobei der Abrollwinkel so definiert ist, dass ein aus 1 cm Höhe auf eine auf einer schiefen Ebene ruhenden planen Oberfläche aufgebracht Wassertröpfchen abrollt. Die Fortschreitwinkel und die Rückzugswinkel liegen oberhalb von 140°, bevorzugt oberhalb von 150° und weisen eine Hysterese von kleiner 15°, vorzugsweise kleiner 10° auf. Dadurch, dass die erfindungsgemäßen Oberflächen einen Fortschritt- und Rückzugswinkel oberhalb von zumindest 140°, vorzugsweise oberhalb von 150° aufweisen, werden besonders gute selbstreinigende Oberflächen zugänglich.

[0023] Je nach verwendeter Oberfläche und je nach Größe und Material der eingesetzten Partikel kann erreicht werden, dass die selbstreinigenden Oberflächen semitransparent sind. Insbesondere können die erfindungsgemäßen Oberflächen kontakttransparent sein, dass heißt das nach Erstellen einer erfindungsgemäßen Oberfläche auf einem beschrifteten Gegenstand diese Beschriftung, in Abhängigkeit von der Größe der Schrift, weiterhin lesbar ist.

[0024] Die erfindungsgemäßen selbstreinigenden Oberflächen werden vorzugsweise durch das erfindungsgemäße Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 16 zur Herstellung dieser Oberflächen hergestellt. Diese erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen, bei dem eine geeignete, zumindest teilweise hydrophobe Oberflächenstruktur durch Fixieren von Partikeln auf der Oberfläche geschaffen wird, zeichnet sich dadurch aus, dass wie oben beschriebene Partikel, die zerklüftete Strukturen mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich aufweisen, eingesetzt werden.

[0025] Vorzugsweise werden solche Partikel, die zumindest ein Material, ausgewählt aus Silikaten oder dotierten Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, pyrogenen Kieselsäuren oder Fällungskieselsäuren oder Polymeren aufweisen, eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt weisen die Partikel Silikate, pyrogene Kieselsäuren oder Fällungskieselsäuren, insbesondere Aerosile, Mineralien wie Magadiit Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂ mit Aerosil R974 ummanteltes Zn-Pulver oder pulverförmige Polymere, wie z. B. kryogen gemahlenes oder sprühtrocknet Polytetrafluorethylen (PTFE), auf.

[0026] Besonders bevorzugt werden Partikel mit einer BET-Oberfläche von 50 bis 600 m²/g eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Partikel eingesetzt, die eine BET-Oberfläche von 50 bis 200 m²/g aufweisen.

[0027] Vorzugsweise weisen die Partikel zur Generierung der selbstreinigenden Oberflächen neben den zerklüfteten Strukturen auch hydrophobe Eigenschaften auf. Die Partikel können selbst hydrophob sein, wie z. B. PTFE aufweisende Partikel, oder die eingesetzten Partikel können hydrophobiert worden sein. Das Hydrophobieren der Partikel kann auf eine dem Fachmann bekannte Weise erfolgen. Typische hydrophobierte Partikel sind z. B. Feinstpulver wie Aerosil R 974 oder Aerosil-R 8200 (Degussa AG), die käuflich zu erwerben sind.

[0028] Das Fixieren der Partikel auf der Oberfläche kann auf eine dem Fachmann bekannte Art und Weise chemisch oder physikalisch erfolgen. Als chemische Methode der Fixierung kann z. B. die Verwendung eines Fixiermittels eingesetzt werden. Als Fixiermittel kommen verschiedene Klebstoffe, Haftvermittler oder Lacke in Frage. Dem Fachmann ergeben sich weitere Fixiermittel oder chemische Fixiermethoden.

[0029] Als physikalische Methode kann z. B. das Auf- bzw. Eindringen der Partikel in die Oberfläche eingesetzt

werden. Der Fachmann erkennt leicht andere geeignete physikalische Methoden zur Fixierung von Partikeln mit der Oberfläche, beispielsweise das Zusammensintern von Partikeln untereinander bzw. der Partikel an ein feinpulveriges Trägermaterial.

[0030] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es vorteilhaft sein, Partikel einzusetzen, die hydrophobe Eigenschaften aufweisen und/oder die durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Alkyldisilazane, Paraffine, Wachse, Fluoralkylsilane, Fettsäureester, funktionalisierten langkettigen Alkanderivate oder Perfluoralkylsilane, hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Die Hydrophobierung von Partikeln ist allgemein bekannt und kann z. B. in der Schriftenreihe Pigmente, Nummer 18, der Degussa AG nachgelesen werden.

[0031] Es kann ebenso vorteilhaft sein, die Partikel nach dem Fixieren auf dem Träger mit hydrophoben Eigenschaften auszustatten. Dies kann z. B. dadurch erfolgen, dass die Partikel der behandelten Oberfläche durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, die z. B. bei der Sivent GmbH zu beziehen sind, Alkyldisilazane, Paraffine, Wachse, Fluoralkylsilane, Fettsäureester, funktionalisierten langkettigen Alkanderivate oder Perfluoralkylsilane, mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden. Vorzugsweise erfolgt die Behandlung dadurch, dass die Partikel aufweisende Oberfläche, die hydrophobiert werden soll, in eine Lösung, die ein Hydrophobierungsreagenz wie z. B. Alkylsilane aufweist, getaucht wird, überschüssiges Hydrophobierungsreagenz abgetropft wird und die Oberfläche bei einer möglichst hohen Temperatur getempert. Die Behandlung kann aber auch durch Besprühen der selbstreinigenden Oberfläche mit einem ein Hydrophobierungsreagenz aufweisenden Medium und anschließende Temperung, erfolgen. Eine solche Behandlung ist z. B. für die Behandlung von Stahlträgern oder anderen schweren oder sperrigen Gegenständen bevorzugt. Die maximal anwendbare Temperatur ist durch die Erweichungstemperaturen von Träger oder Substrat limitiert.

[0032] Sowohl bei der Hydrophobierung als auch bei der Fixierung der Partikel auf der Oberfläche muss darauf geachtet werden, dass die zerklüftete Struktur der Partikel im Nanometerbereich erhalten bleibt, damit der Selbstreinigungseffekt der Oberfläche erzielt wird.

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 9 bis 16 kann hervorragend zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen auf planaren oder nichtplanaren Gegenständen, insbesondere auf nichtplanaren Gegenständen verwendet werden. Dies ist mit den herkömmlichen Verfahren nur eingeschränkt möglich. Insbesondere über Verfahren, bei denen vorgefertigte Filme auf eine Oberfläche aufgebracht werden oder bei Verfahren, bei denen eine Struktur durch Prägen erstellt werden soll, sind nichtplanare Gegenstände, wie z. B. Skulpturen, nicht oder nur eingeschränkt zugänglich. Naturgemäße kann das erfindungsgemäße Verfahren aber auch zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen auf Gegenständen mit planaren Oberflächen, wie z. B. Gewächshäusern oder öffentlichen Verkehrsmitteln verwendet werden. Insbesondere die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen an Gewächshäusern weist Vorteile auf, da mit dem Verfahren selbstreinigende Oberflächen z. B. auch auf transparenten Materialien wie Glas oder Plexiglas® hergestellt werden können und die selbstreinigende Oberfläche zumindest soweit transparent ausgebildet werden kann, dass für das Wachstum der Pflanzen im Gewächshaus genügend Sonnenlicht durch die mit einer selbstreinigenden Oberfläche ausgerüstete transpa-

rente Oberfläche dringen kann. Im Gegensatz zu herkömmlichen Gewächshäusern, die regelmäßig unter anderem von Laub-, Staub-, Kalk- und biologischem Material, wie z. B. Algen, gereinigt werden müssen, können Gewächshäuser, die eine erfindungsgemäße Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, aufweisen, mit längeren Reinigungsintervallen betrieben werden.

[0034] Das erfindungsgemäße Verfahren kann außerdem zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen auf nicht starren Oberflächen von Gegenständen, verwendet werden, wie z. B. Schirmen oder anderen Oberflächen die flexibel gehalten sind. Ganz besonders bevorzugt kann das erfindungsgemäße Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 9 bis 16, zur Herstellung selbstreinigender Oberflächen auf flexiblen oder unflexiblen Wänden im Sanitärbereich verwendet werden. Solche Wände können z. B. Trennwände in öffentlichen Toiletten, Wände von Duschkabinen, Schwimmbädern oder Saunen, aber auch Duschvorhänge (flexible Wand) sein.

[0035] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem Partikel, die eine zerklüftete Struktur mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich aufweisen, und die zur Herstellung von Oberflächen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 geeignet sind. Vorzugsweise weisen diese Partikel Erhebungen und/oder Vertiefungen mit im Mittel einer Höhe von 20 bis 500 nm, vorzugsweise von 20 bis 200 nm auf. Vorzugsweise beträgt der Abstand der Erhebungen und/oder Vertiefungen auf dem Partikel weniger als 500 nm, vorzugsweise weniger als 200 nm. Die erfindungsgemäßen Partikel können z. B. aus zumindest einem Material, ausgewählt aus Silikaten, dotierten Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, pyrogenen- oder Fällungskieselsäuren, Polymeren und Metallpulvern ausgewählt sein.

[0036] Die Partikel können Teilchen im Sinne von DIN 53 206 sein. Partikel oder Teilchen gemäß dieser Norm können Einzelteilchen aber auch Aggregate oder Agglomeratesein, wobei gemäß DIN 53 206 unter Aggregaten flächig oder kantenförmig aneinander gelagerte Primärteilchen (Partikel) und unter Agglomeraten punktförmig aneinandergelagerte Primärteilchen (Partikel) verstanden werden. Als Partikel können auch solche eingesetzt werden, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten zusammenlagern. Die Struktur solcher Partikel kann sphärisch, streng sphärisch, mäßig aggregiert, nahezu sphärisch, äußerst stark agglomeriert oder porös agglomeriert sein. Die bevorzugte Größe der Agglomerate bzw. Aggregate liegt zwischen 20 nm und 100 µm, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 30 µm. In den Fig. 1 und 2 sind Rasterelektronenmikroskopische-(REM-)Aufnahmen von als Strukturbildnern eingesetzten Partikeln wiedergegeben.

[0037] Fig. 1 zeigt eine REM-Aufnahme des Aluminiumoxids Aluminiumoxide C (Degussa AG).

[0038] Fig. 2 zeigt eine REM-Aufnahme der Oberfläche von Partikeln der Kieselsäure Sipernat FK 350 (Degussa AG) auf einem Träger.

[0039] Die nachfolgenden Beispiele sollen die erfindungsgemäßen Oberflächen bzw. das Verfahren zur Herstellung der Oberflächen näher erläutern, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsarten beschränkt sein soll.

Beispiel 1

[0040] 20 Gew.-% Methylmethacrylat, 20 Gew.-% Pentaeritritetraacrylat und 60 Gew.-% Hexandioldimethacrylat wurden miteinander vermischt. Bezogen auf diese Mischung werden 14 Gew.-% Plex 4092 F, ein acrylisches Copolymerisat der Röhm GmbH und 2 Gew.-% UV-Härter Dacorum 1173 zugesetzt und mindestens 60 min lang gerührt.

Diese Mischung wurde als Träger auf eine 2 mm dicken PMMA-Platte in einer Dicke von 50 µm aufgetragen. Die Schicht wurde für 5 min angetrocknet. Anschließend wurden als Partikel hydrophobisierte, pyrogene Kieselsäure Aerosil VPR 411 (Degussa AG) mittels einer elektrostatischen Sprühpistole aufgesprüht. Nach 3 min wurde der Träger bei einer Wellenlänge von 308 nm unter Stickstoff gehärtet. Nach dem Härten des Trägers wurde überschüssiges Aerosil VPR 411 abgebürstet. Die Charakterisierung der Oberfläche erfolgte anfänglich visuell und ist mit +++ protokolliert. +++ bedeutet, Wassertropfen bilden sich nahezu vollständig aus. Der Abrollwinkel betrug 2,4°. Gemessen wurden Fortschritt- und Rückzugswinkel zu jeweils größer als 150°. Die zugehörige Hysteresis liegt unterhalb von 10°.

Beispiel 2

[0041] Der Versuch aus Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei Partikel aus Aluminiumoxid C (Degussa AG), ein Aluminiumoxid mit einer BET-Oberfläche von 100 m²/g, elektrostatisch aufgesprüht wurden. Nach erfolgter Härtung des Trägers gemäß Beispiel 1 und Abbürsten überschüssiger Partikel, wurde die gehärtete, abgebürstete Platte zum Hydrophobieren in eine Formulierung von Tridecafluorooctyltriethoxysilan in Ethanol (Dynasilan 8262, Sivento GmbH) getaucht. Nach Abtropfen von überschüssigem Dynasilan 8262 wurde die Platte bei einer Temperatur von 80 °C getempert. Die Oberfläche wird mit ++ eingestuft, d. h., die Ausformung der Wassertropfen ist nicht ideal, der Abrollwinkel liegt unterhalb von 20°.

Beispiel 3

[0042] Auf die mit dem Träger behandelte Platte aus Beispiel 1 wird Kieselsäure Sipernat 350 der Degussa AG gestreut. Nach 5 min Eindringzeit wird die behandelte Platte unter Stickstoff im UV-Licht bei 308 nm gehärtet. Überschüssige Partikel werden wiederum abgebürstet und die Platte wird anschließend wiederum in Dynasilan 8262 getaucht und anschließend bei 80°C getempert. Die Oberfläche wird mit +++ eingestuft.

Beispiel 4

[0043] Der Versuch aus Beispiel 1 wird wiederholt, aber an Stelle von Aerosil VPR 411 wird Aerosil R 8200 (Degussa AG), welches eine BET-Oberfläche von 200 ± 25 m²/g eingesetzt. Die Beurteilung der Oberfläche ist +++. Der Abrollwinkel ist zu 1,3° bestimmt worden. Gemessen wurden außerdem Fortschritt- und Rückzugswinkel, die jeweils größer als 150° betragen. Die zugehörige Hysteresis liegt unterhalb von 10°.

Beispiel 5

[0044] Dem Lack aus Beispiel 1, der mit dem UV-Härter bereits vermischt wurde, wurden zusätzlich 10 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Lackmischung) 2-(N-Ethylperfluorooctansulfonamido)-ethylacrylat zugesetzt. Auch dieses Gemisch wurde wieder mindestens 60 min lang gerührt. Diese Mischung wurde als Träger auf eine 2 mm dicken PMMA-Platte in einer Dicke von 50 µm aufgetragen. Die Schicht wurde für 5 min angetrocknet. Anschließend wurden als Partikel hydrophobisierte, pyrogene Kieselsäure Aerosil VPR 411 (Degussa AG) mittels einer elektrostatischen Sprühpistole aufgesprüht. Nach 3 min wurde der Träger bei einer Wellenlänge von 308 nm unter Stickstoff gehärtet. Nach dem Härten des Trägers wurde überschüssiges

Aerosil VPR 411 abgebürstet. Die Charakterisierung der Oberfläche erfolgte anfänglich visuell und ist mit +++ protokolliert. +++ bedeutet, Wassertropfen bilden sich nahezu vollständig aus. Der Abrollwinkel betrug 0,5°. Gemessen wurden Fortschritt- und Rückzugswinkel zu jeweils größer als 150°. Die zugehörige Hysteresis liegt unterhalb von 10°.

Patentansprüche

1. Selbstreinigende Oberfläche, die eine künstliche, zumindest teilweise hydrophobe Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen aufweist, wobei die Erhebungen und Vertiefungen durch auf der Oberfläche fixierten Partikel gebildet werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikel eine zerklüftete Struktur mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich aufweisen.
2. Selbstreinigende Oberfläche gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel eine durchschnittliche Größe von kleiner 50 µm aufweisen.
3. Selbstreinigende Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel eine durchschnittliche Größe von kleiner 30 µm aufweisen.
4. Selbstreinigende Oberfläche nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel aus zumindest einem Material, ausgewählt aus Silikaten, dotierten Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, pyrogenen- oder Fällungskieselsäuren, Polymeren und Metallpulvern ausgewählt sind.
5. Selbstreinigende Oberfläche gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.
6. Selbstreinigende Oberfläche gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Partikel auf der Oberfläche Abstände von 0–10 Partikeldurchmesser, insbesondere von 2–3 Partikeldurchmesser, aufweisen.
7. Selbstreinigende Oberfläche gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhöhungen und/oder Vertiefungen im Mittel eine Höhe von 20 bis 500 nm, vorzugsweise von 20 bis 200 nm aufweisen.
8. Selbstreinigende Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand der Erhöhungen bzw. Vertiefungen auf den Partikeln weniger als 500 nm, vorzugsweise weniger als 200 nm beträgt.
9. Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen, bei dem eine geeignete, zumindest teilweise hydrophobe Oberflächenstruktur durch Fixieren von Partikeln mittels eines Trägers auf einer Oberfläche geschaffen wird, dadurch gekennzeichnet, dass Partikel, die zerklüftete Strukturen mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich aufweisen, eingesetzt werden.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass Partikel, die zumindest ein Material, ausgewählt aus Silikaten oder dotierten Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Pyrogenen- oder Fällungskieselsäuren, Metallpulvern oder Polymeren aufweisen, eingesetzt werden.
11. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel durch chemische oder physikalische Methoden auf der Oberfläche fixiert werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Fixieren der Partikel chemisch unter Verwendung eines Fixiermittels oder physikalisch

durch Eindringen der Partikel in die Oberfläche oder durch Zusammensintern der Partikel untereinander beziehungsweise der Partikel an ein feinpulvriges Trägermaterial erfolgt.

13. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass Partikel eingesetzt werden, die hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

14. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass Partikel eingesetzt werden, die durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Perfluoralkylsilane, Alkyldisilazane, Fluoralkylsilane, Disilazane, Wachse, Paraffine, Fettsäureester oder funktionalisierten langkettige Alkanderivate, hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

15. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel nach dem Fixieren auf der Oberfläche mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden.

16. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Perfluoralkylsilane, Alkyldisilazane, Fluoralkylsilane, Wachse, Paraffine, Fettsäureester oder funktionalisierten langkettige Alkanderivate oder Fluoralkanderivaten, mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden.

17. Verwendung des Verfahrens gemäß zumindest einem der Ansprüche 9 bis 16, zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen auf planaren oder nicht-planaren Gegenständen.

18. Verwendung des Verfahrens gemäß zumindest einem der Ansprüche 9 bis 16, zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen auf nicht starren Oberflächen von Gegenständen.

19. Partikel, die eine zerklüftete Struktur mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich aufweisen, geeignet zur Herstellung von Oberflächen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

20. Partikel gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhebungen und/oder Vertiefungen im Mittel eine Höhe von 20 bis 500 nm, vorzugsweise von 20 bis 200 nm aufweisen.

21. Partikel nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhebungen und/oder Vertiefungen auf dem Partikel einen Abstand von weniger als 500 nm, vorzugsweise weniger als 200 nm aufweisen.

22. Partikel nach zumindest einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass Partikel aus zumindest einem Material, ausgewählt aus Silikaten, dotierten Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Kieselsäuren, Polymeren und Metallpulvern ausgewählt sind.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

55

60

65

- Leerseite -

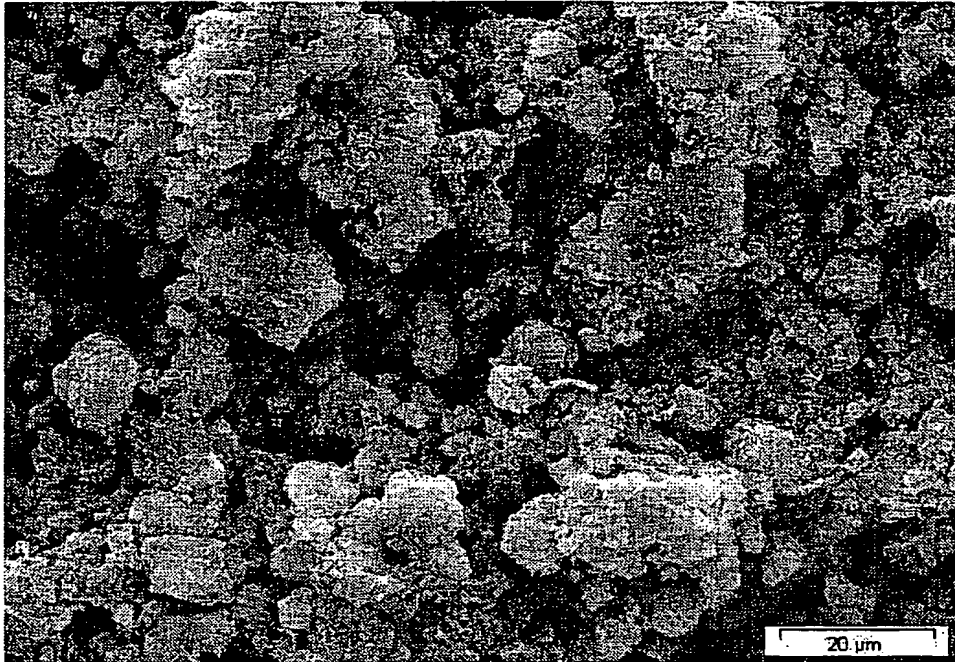


Fig. 1

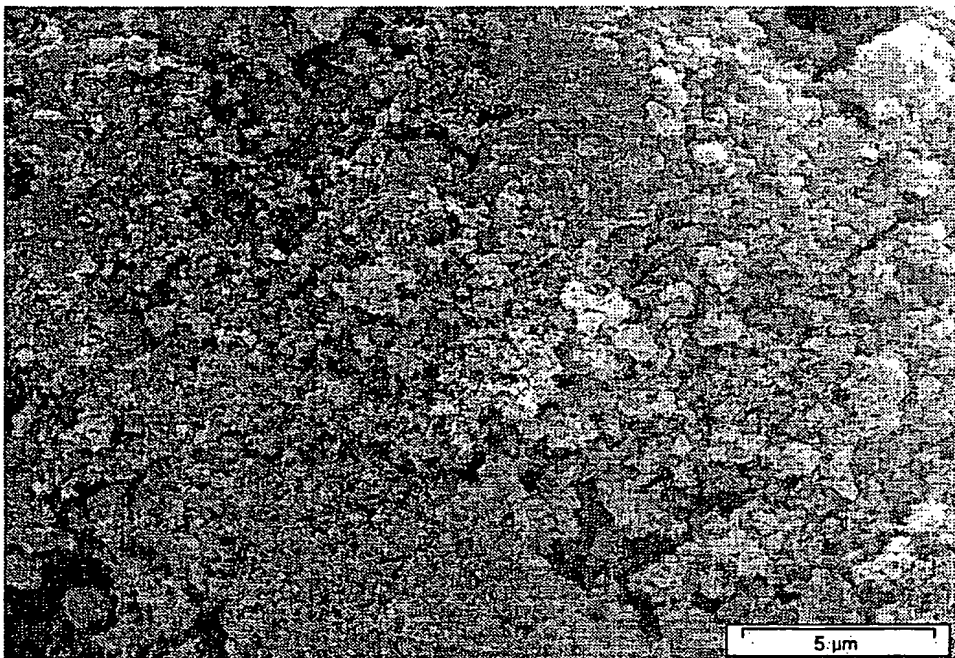


Fig. 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.